

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-171721

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)8月2日

C 08 G 59/32  
B 32 B 27/00  
27/30  
27/38

6946-4J  
7112-4F  
8115-4F  
6762-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 積層体

⑰ 特 願 昭60-11501

⑱ 出 願 昭60(1985)1月23日

⑲ 発 明 者 永 原 重 徳 大津市堅田2丁目1番B-401号  
⑲ 発 明 者 安 倍 俊 三 大津市堅田2丁目C-102号  
⑲ 発 明 者 三 宅 英 男 大津市あかね町17番13号  
⑲ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

積層体

## 2. 特許請求の範囲

可撓性基板上に下記硬化型被覆用樹脂組成物を被覆し硬化してなる積層体。

(A) 分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物

(B) 分子内にカルボキシル基を有する光重合性化合物

(C) ポリアルキレングリコールまたは多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物のアクリレートおよび/またはメタアクリレート

(D) 他の光重合性化合物

を下記割合にて配合してなる硬化型樹脂組成物。

(A) / [(B) + (C) + (D)] = 10/90 ~ 90/10 (重量比)

(B) / [(B) + (C) + (D)] = 10/100 ~ 80/100 ( " )

(C) / [(C) + (D)] = 10/90 ~ 90/10 ( " )

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明はエンボス加工性に優れた積層体に関する。さらに詳しくは、紫外線などの活性光線により硬化し、次いで加熱により完全硬化する硬化型被覆用樹脂組成物を用いた積層体であつて、エンブレム・スイッチ等利用される積層体に関する。

## &lt;従来技術との関係&gt;

従来、紫外線硬化型被覆用樹脂組成物としては、一般に不飽和ポリエステル樹脂に顔料、充填剤などを配合した組成物が、プラスチック・フィルム等の可撓性基板のエンボス加工用の組成物として使用されている。しかし、この組成物はエンボス加工時に、塗膜のヒビ割れ、密着不良を起こし、エンボス加工用組成物として十分な性能を有していない。

また、熱硬化型被覆用樹脂組成物としては、代表的なものにエポキシ樹脂を用いた溶剤系被覆用樹脂組成物があるが、密着性に優れてはいるもののエンボス加工性においても充分なる性能を有さ

ず、特に大きな欠点としては、作業環境を悪化させ、ポットライフが短い、スクリーン印刷時版詰りが起こりやすいなどの欠点があつた。

さらにこれら被覆用樹脂組成物は、導電ペーストがその上に印刷される場合があるが、この導電ペーストとの密着性も充分兼ねそなえている必要がある。しかし、従来の組成物は密着性が充分ではない。

#### <発明の目的>

本発明の主目的はエンボス加工用の被覆用樹脂組成物として有用な硬化型被覆用樹脂組成物を提供することにある。

さらに本発明の目的は可撓性基板上に硬化型被覆用樹脂組成物をスクリーン印刷し、硬化させてエンボス加工性に優れ、且つ親水性、密着性に優れた積層体を提供することにある。

#### <発明の構成>

本発明者等は前述した従来の硬化型被覆用樹脂組成物の欠点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、光重合性化合物の1部に多価アルコールの

基を有するエポキシ化合物(A)とは、1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物であり、そのエポキシ当量は100～4,000、好ましくは100～1,000である。

代表的な化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ハロゲン化ビスフェノールAなどのジグリシジルエーテルであるビスフェノール型エポキシ樹脂やフェノールノボラック、クレゾールノボラックなどのポリグリシジルエーテルであるノボラック型エポキシ樹脂を代表とする2価以上の多価フェノール類のポリグリシジルエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンテルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパンなどの2価以上の多価アルコール類のポリグリシジルエーテル類、フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、アジピン酸などの2価以上の多価カルボン酸類のポリグリシジレステル類、アニリン、イソシアヌール酸などの窒素原子に結合した活性水

アルキレンオキサイド付加物のアクリレートまたは/およびメタアクリレートを配合することにより、従来の硬化型被覆用樹脂組成物の欠陥が解決されることを見出し本発明に到達した。

すなわち本発明は可撓性基板上に下記硬化型被覆用樹脂組成物を被覆し硬化してなる積層体である。

(A) 分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物

(B) 分子内にカルボキシル基を有する光重合性化合物

(C) ポリアルキレングリコールまたは多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物のアクリレートおよび/またはメタアクリレート

(D) 他の光重合性化合物

を下記割合にて配合してなる硬化型樹脂組成物。

(A) / [(B) + (C) + (D)] = 10/90 ~ 90/10 (重量比)

(B) / [(B) + (C) + (D)] = 10/100 ~ 80/100 ( " )

(C) / [(C) + (D)] = 10/90 ~ 90/10 ( " )

本発明で使用する分子内に2個以上のエポキシ

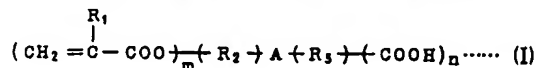
基をグリシジル基で置換したポリグリシジルエーテル類、分子内のオレフィン結合をエポキシ化して得られるビニルシクロヘキサジエポキシド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキササンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシ)シクロヘキシル-5,5-スビロ(3,4-エポキシ)シクロヘキササン-3-ジオキササンなどの脂環族ポリエポキシ化合物類、N,N',N'-テトラグリシジルメタキシレンジアミン、N,N,N',N'-テトラグリシジルー1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキササンなどのアミノポリエポキシ化合物類などがある。これらのエポキシ化合物は単独にまたは2種以上併用して使用することができる。

また、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテルなどの分子内にエポキシ基を1個有するエポキシ化合物を併用して使用することもできる。

これらの分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物の中で好ましいエポキシ化

合物としては、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル、フェノールノボラック型ポリエポキシ化合物、クレゾールノボラック型ポリエポキシ化合物などがあげられる。

本発明で使用する分子内にカルボキシル基を有する光重合性化合物(B)としては、例えば、(I)アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸系化合物類や(II)次の一般式(I)で表わされる化合物がある。



(式中、 $R_1$ は水素又はメチル基を示し、 $R_2$ および $R_3$ は各々脂肪族、芳香族、脂環族の残基を示し、 $A$ はエステル結合を表わし、 $m$ および $n$ は各々1~3の正の整数を示す。)

一般式(I)において、 $R_2$ は炭素原子数2~10である2~4価の炭化水素基またはヒドロキシル基含有炭化水素基であることが好ましく、 $R_3$ は炭素原子数2~10である2~4価の脂肪族多塩基酸残基、炭素原子数6~15である2~4価の芳香

モノ-2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルエステル、コハク酸モノ-2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルエステルなどがある。

$m=1$ 、 $n=2$ の化合物としては、例えば、トリメリット酸モノ-2-(メタ)アクリロイルオキシエチルエステルなどがある。

$m=1$ 、 $n=3$ の化合物としては、例えば、ピロメリット酸モノ-2-(メタ)アクリロイルオキシエチルエステルなどがある。

$m=2$ 、 $n=1$ の化合物としては、例えば、フタル酸モノ-[2,3-ビス(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル]エステル、メチルテトラヒドロフタル酸モノ-[2,3-ビス(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル]エステル、テトラヒドロフタル酸モノ-[2,3-ビス(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル]エステル、コハク酸モノ-[2,3-ビス(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル]エステルなどがある。

$m=2$ 、 $n=2$ の化合物としては、例えば、ト

族多塩基酸残基または炭素原子数6~10である2~4価の脂環族多塩基酸残基であることが好ましい。

一般式(I)で表わされる化合物としては、例えば次のような化合物がある。

$m=1$ 、 $n=1$ の化合物としては、例えば、コハク酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル(アクリロイルオキシエチルエステルおよびメタクリロイルオキシエチルエステルを示す。以外同様に略記する。)、フタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、マレイン酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、テトラヒドロフタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、ヘキサヒドロフタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、エンドービスクロ(2.2.1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、テトラヒドロフタル酸モノ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-1-(フェノキシメチル)エチルエステル、フタル酸

リメリット酸モノ-[4,5-ビス(メタ)アクリロイルオキシネオペンテル]エステル、トリメリット酸モノ-[3,4-ビス(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル]エステルなどがある。

$m=3$ 、 $n=2$ の化合物としては、例えば、トリメリット酸モノ-[3,4,5-トリス(メタ)アクリロイルオキシネオペンテル]エステルなどがある。

$m=3$ 、 $n=3$ の化合物としては、例えば、ピロメリット酸モノ-[3,4,5-トリス(メタ)アクリロイルオキシネオペンテル]エステルなどがある。

光重合性化合物(B)としては、前述の化合物の中で、特に(II)のものが好ましい。これらの分子内にカルボキシル基を有する光重合性化合物(B)は単独または2種以上併用して使用される。

本発明で使用する光重合性化合物(B+C+D)中に占める分子内にカルボキシル基を含有する光重合性化合物(B)の配合量は10~80重量%である。その配合量が10重量%未満の場合は、得ら

れる樹脂組成物の硬化性が著しく劣る。

本発明ではポリアルキレングリコールまたは多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物のアクリレート<sup>または</sup>およびメタアクリレート<sup>または</sup>(C)を必須とする。このアクリレート<sup>または</sup>およびメタアクリレート(C)のうち分子内に1個の光重合性二重結合を有する化合物としては、例えば、(I)ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどのポリオキシアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート類あるいはアルコキシポリオキシアルキレンモノ(メタ)アクリレートなどの置換アルキルモノ(メタ)アクリレート類、(II)ビスフエノールAのエチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド付加物などのビスフエノールAのアルキレンオキサイド付加物のモノ(メタ)アクリレート類、水素化ビスフエノールAのエチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド付加物などの水素化ビスフエノールAのアルキレンオキサイド付加物のモノ(メタ)アクリレート類などがある。

ンオキサイド付加物のポリ(メタ)アクリレート類、3価以上のハロゲン置換脂肪族多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物のポリ(メタ)アクリレート類などがある。

本発明で使用される多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物のアクリレート<sup>または</sup>およびメタアクリレート(C)のアルキレンオキサイドの付加モル数は1~18であり、好ましくは3~14の範囲にあるアクリレート<sup>または</sup>およびメタアクリレートである。

本発明で使用する他の光重合性化合物(D)とは分子内に1個以上の光重合性二重結合を有する光重合可能な化合物であり、以下のような化合物がある。

分子内に1個の光重合性二重結合を有する光重合可能な化合物としては、例えば、(I)スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレンなどのスチレン系化合物類、(II)メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -および $\beta$ -プロピル(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -、 $\beta$ -および $\gamma$ -ブチル(メタ)アクリレート、2-エチル

分子内に2個の光重合性二重結合を有する化合物としては、例えば、(I)ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのポリオキシアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類、(II)ビスフエノールAのエチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド付加物などのビスフエノールAのアルキレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート類、水素化ビスフエノールAのエチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド付加物等の水素化ビスフエノールAのアルキレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート類などがある。

分子内に3個以上の光重合性二重結合を有する化合物としては、例えば、(I)グリセリン、ペンタエリスリトール、アラビトール、ソルビトールなどの3個以上の脂肪族多価アルコールのアルキレ

ヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート類、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレートなどのアルコキシアルキル(メタ)アクリレート類、フェノキシエチル(メタ)アクリレートなどのアリロキシアルキル(メタ)アクリレート類、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、ハロゲン置換アルキル(メタ)アクリレート類、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートなどの複素環含有(メタ)アクリレート類、(II)ジイソシアネート化合物と1個以上のアルコール性水酸基含有化合物を予め反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物に、さらにアルコール性水酸基含有(メタ)アクリレート類を反応させて得られる分子内に1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有するウレタン変性モノ(メタ)アクリレート類、(III)分子内に1個以上の

エポキシ基を有する化合物にアクリル酸またはメタクリル酸を反応させて得られるエポキシモノ(メタ)アクリレート類、および(V)カルボン酸成分としてアクリル酸またはメタクリル酸および多価カルボン酸とアルコール成分として2価以上の多価アルコールとを反応させて得られるオリゴエステルモノ(メタ)アクリレート類などがある。

分子内に2個の光重合性二重結合を有する光重合可能な化合物としては、例えば(I)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類、(II)ビス(アクリロキシエトキシ)ビスフェノールA、ビス(アクリロキシエトキシ)テトラブ<sup>U</sup>ロモビスフェノールA、ビス(アクリロキシポリ<sup>U</sup>キトキシ)ビスフェノールAなどのビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート類、(III)ジイソシアネート化合物と2個以上のアルコール性水酸基含有化合物を予め反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物に、さらにアルコール性水酸基含有(メタ)

アルコール性水酸基含有化合物を予め反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物に、さらにアルコール性水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させて得られる分子内に3個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有するウレタン変性ポリ(メタ)アクリレート類、(IV)分子内に3個以上のエポキシ基を有する化合物にアクリル酸またはノおよびメタクリル酸を反応させて得られるエポキシポリ(メタ)アクリレート類などがある。

本発明で使用するエポキシ化合物(A)と前記した分子内にカルボキシル基を有する光重合性化合物(B)とポリアルキレングリコールまたは多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物のアクリレートまたはノおよびメタアクリレート(C)および他の光重合性化合物(D)の混合物の配合比はエポキシ化合物(A):光重合性化合物[(B)+(C)+(D)]=10:90~90:10(重量比)の範囲であり、好ましくは20:80~80:20(重量比)の範囲である。また他の光重合性化合物(D)とポリアルキレングリコール又は多価アルコールのアルキレンオキサイド付加

物アクリレート類を反応させて得られる分子内に2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有するウレタン変性ジ(メタ)アクリレート類、(V)分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物にアクリル酸またはノおよびメタクリル酸を反応させて得られるエポキシジ(メタ)アクリレート類、(VI)カルボン酸成分としてアクリル酸またはメタクリル酸および多価カルボン酸とアルコール成分として2価以上の多価アルコールとを反応させて得られるオリゴエステルジ(メタ)アクリレート類などがある。

分子内に3個以上の光重合性二重結合を有する光重合可能な化合物としては、例えば(I)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートなどの3価以上の脂肪族多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類、3価以上のハロゲン置換脂肪族多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類、(II)ジイソシアネート化合物と3個以上の

物のアクリレートまたはノおよびメタアクリレート(C)の混合比は(C):(D)=10:90~90:10(重量比)の範囲であり、好ましくは20:80~80:20の範囲である。

エポキシ化合物(A)の配合量が10重量%未満では、分子内にカルボキシル基を有する光重合性化合物(B)との反応が実質的に少なすぎ、密着性などに優れた硬化物が得がたくまた、エポキシ化合物(A)の配合量が90重量%を超える場合は、硬化型樹脂組成物としての粘度が高くなり、取扱いが困難になるとともに、活性光線による硬化反応の利点、すなわち速硬化性を生かし得ない。

他の光重合性化合物(D)及びポリアルキレングリコール又は多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物のアクリレートまたはノおよびメタアクリレート(C)の合計における(C)の配合量が10重量%未満ではエンボス加工性において、塗膜のヒビ割れなどが発生し、また光重合性化合物(D)及びポリアルキレングリコール又は多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物のアクリレートまたは

ノおよびメタアクリレート(c)の合計における(c)の配合量が90重量%を超える場合は、硬化性に劣ると同時に耐久性が充分なものとはならない。

本発明では一般に光開始剤を配合して使用される。その光開始剤とは、光重合性化合物の光重合反応を促進する化合物であり、例えば、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン-1-プロピルエーテル、ベンゾイン、 $\alpha$ -メチルベンゾインなどのベンゾイン類、9,10-アントラキノン、1-クロルアントラキノン、2-クロルアントラキノン、2-エチルアントラキノンなどのアントラキノン類、ベンゾフェノン、p-クロルベンゾフェノン、p-ジメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノンなどのプロピオフェノン類、ジベンゾスベロンなどのスベロン類、ジフェニルジスルフィド、テトラメチルチウラムジ

ゾール、1-ビニル-2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、ベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリジメチルアミノフェノール、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルピペリジン、 $\alpha$ -メチルベンジルジメチルアミン、N-メチルモルホリン、N,N-ジメチルアミノエタノール、N,N-ジエチルアミノエタノール、N,N-ジプロピルアミノエタノール、ジメチルアミノメチルフェノールなどの第3級アミン類、トリジメチルアミノメチルフェノールのトリアセテートおよびトリベンゾエートなどの第3級アミン塩類などがあり、単独にまたは2種以上併用して使用される。

本発明においてはこれら反応促進剤の添加量はエポキシ化合物(A)と光重合性化合物[(b)+(c)+(d)]との総量に対して0.05~5重量%であり、好ましくは0.1~3.5重量%である。

本発明の硬化型被覆用樹脂組成物は前記添加剤の他に、公知の充填剤、着色剤、表面平滑剤、消泡剤などの各種の添加剤、配合剤を必用に応じて

スルフィド、チオキサントンなどの含イオウ化合物類、メチレンブルー、エオシン、フルオレseinなどの色素類などがあげられ、単独にまたは2種以上併用して使用される。

本発明においてはこの光開始剤の配合量はエポキシ化合物(A)と光重合性化合物[(b)+(c)+(d)]との総量に対して0.05~20重量%であり、好ましくは0.5~10重量%である。

本発明においてはエポキシ基とカルボキシル基との反応を促進させる必要がある場合は反応促進剤の添加が効果的である。反応促進剤としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ビニル-2-エチルイミダゾール、イミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ビニル-2,4-ジメチルイミダ

添加することができる。

本発明において使用する可撓性基板としてはポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリアミド、あるいはこれらの共重合体、エポキシ樹脂などの合成樹脂フィルム、ガラス繊維強化エポキシ樹脂板などの繊維補強樹脂板などがあり、その厚さは約10~200 $\mu$ である。

本発明の積層体は可撓性基板上に硬化型被覆用樹脂組成物を被覆し硬化させて得られる。

本発明硬化型被覆用樹脂組成物の硬化方法は、まず活性光線の照射によりカルボキシル基を有する光重合性化合物(b)と他の光重合性化合物[(c)+(d)]の混合物を重合させカルボキシル基含有重合体とし、次いで加熱によりエポキシ化合物(A)と上記重合体に含有されるカルボキシル基とを反応させて、完全硬化させる2段階から成る。光重合反応条件としては、光量20mW/cm<sup>2</sup>~200mW/cm<sup>2</sup>において時間0.1秒~15分が好ましい。また熱硬化反応条件としては、温度40℃~250℃において時間10秒~120分が好ましい。

活性光線としては紫外線、電子線などを使用する。紫外線照射に用いる光源としては、太陽光線、ケミカルランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタハライドランプ、キセノンランプなどを使用する。

加熱に用いられる熱源としては、例えば、赤外線ヒーター、熱風加熱、高周波加熱板などの公知の加熱方法が使用される。

本発明に用いる硬化型被覆用樹脂組成物は、従来の紫外線硬化型被覆用樹脂組成物あるいは熱硬化型被覆用樹脂組成物とは本質的に異なる硬化反応であり、本発明では密着性、隠ぺい性が良好なエンボス加工性の優れた塗膜を得ることができる。

したがって本発明の積層体はメンブレンスイッチとして利用することができる。すなわち可撓性基板上に色材インキ等の顔料を配合した硬化型樹脂組成物を被覆し、硬化させた後、さらに導電性ペーストを塗付し、エンボス加工を行なつてメンブレンスイッチを得ることができる。

本発明のエンボス加工性に優れた硬化型被覆用樹脂組成物は、このような長所を生かしてエンボ

ス加工用途以外にも封止用途、塗料用途、インキ用途、接着用途などの分野にも使用可能である。

(実施例)

以下、本発明を具体的に説明するために実施例を挙げるが、本発明はそれらの実施例に何ら限定されるものではない。実施例中、単に部および多とあるのは各々重量部および重量多を示す。

実施例および比較例における性能測定は以下の方法に従つた。

<密着性>

硬化膜のコパン目クロスカット・セロファンテープ剥離試験(JIS D0202)に従つた。

<エンボス加工性>

硬化膜を120℃の加熱下、「デュボン製衝撃試験機」使用にて、荷重300gで25mmの距離から落下させエンボス加工し、目視及び万能投影機により、塗膜のヒビ割れ発生有無を測定した。

<隠ぺい性>

硬化膜の隠ぺい性を目視判定した。

#### 実施例 1

ビスフェノール A 型エポキシ化合物であるエポコート 1001 (油化シエルエポキシ社製) 50 部、コハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステル 24 部、テトラヒドロフルフリルアクリレート 26 部からなる樹脂組成物 (a) とポリエチレングリコール # 600 ジアクリレート 20 部を容器に仕込み、室温で混合攪拌し、透明な樹脂組成成分 (1) を得た。得られた樹脂組成物 (1) 90 部にベンジルジメチルケタール 5 部、N,N-ジエチルアミノエタノール 2 部、表面平滑剤 3 部、調色顔料 10 部を配合し、混合攪拌後三本ロールで均一に混練し、本発明の硬化型被覆用樹脂組成物 (A) を得た。

得られた硬化型樹脂組成物 (A) を 300 メッシュポリエステル・スクリーン版を用いて、コロナ処理した厚さ 125 μm ポリエチレンテレフタレート・フィルム上に印刷し、5.6 馬力水冷式高圧水銀灯下、15 cm の距離で 770 mJ/cm<sup>2</sup> の積算光量で硬化させた。

次いで 120℃で 30 分間加熱した後、その性

能を測定した。

密着性: 100/100

エンボス加工性: ヒビ割れ発生なし

隠ぺい性: 良好

#### 実施例 2

実施例 1 の樹脂組成物 (a) とポリプロピレングリコール # 400 ジアクリレート 20 部を容器に仕込み、室温で混合攪拌し、透明な樹脂組成物 (2) を得た。得られた樹脂組成物 (2) 90 部にベンジルジメチルケタール 5 部、N,N-ジエチルアミノエタノール 2 部、表面平滑剤 3 部、調色顔料 10 部を配合し、混合攪拌後、三本ロールで均一に混練し、本発明の硬化型被覆用樹脂組成物 (B) を得た。

次に実施例 1 と全く同様にして印刷、硬化しその性能を測定した。

密着性: 100/100

エンボス加工性: ヒビ割れ発生なし

隠ぺい性: 良好

#### 実施例 3

実施例 1 の樹脂組成物 (a) とポリエチレングリコ

ール#200シアクリレート20部を容器に仕込み、室温で混合攪拌し、透明な樹脂組成物(3)を得た。得られた樹脂組成物(3)90部にベンジルジメチルケタール5部、N,N-ジエチルアミノエタノール2部、表面平滑剤3部、調色顔料10部を配合し、混合攪拌後、三本ロールで均一に混練し、本発明の硬化型被覆用樹脂組成物(c)を得た。

次に実施例1と全く同様にして印刷、硬化し、その性能を測定した。

密着性：100/100

エンボス加工性：ヒビ割れ発生なし

隠ぺい性：良好

#### 実施例4

実施例1の樹脂組成物(a)とビスフェノールAのプロピレンオキサイド2モル付加物のジ(メタ)アクリレート20部を容器に仕込み、室温で混合攪拌し、樹脂組成物(4)を得た。得られた樹脂組成物(4)90部にベンジルジメチルケタール5部、N,N-ジエチルアミノエタノール2部、表面平滑剤3部、調色顔料10部を配合し、混合攪拌後、三本

部にベンジルジメチルケタール5部、N,N-ジエチルアミノエタノール2部、表面平滑剤3部、調色顔料10部を配合、混合し、そして印刷、硬化しその性能を測定した。

密着性：70/100

エンボス加工性：ヒビ割れ発生

隠ぺい性：不良

#### 比較例3

実施例1の樹脂組成物(a)にトリメチロールプロパントリアクリレート20部配合、混合し樹脂組成物(3')を得た。得られた樹脂組成物(3')にベンジルジメチルケタール5部、N,N-ジエチルアミノエタノール2部、表面平滑剤3部、調色顔料10部を配合、混合しそして印刷、硬化しその性能を測定した。

密着性：50/100

エンボス加工性：ヒビ割れ多発

隠ぺい性：不良

実施例1～4、比較例1～3の結果を第1表にまとめ

ロールで均一に混練し、本発明の硬化型被覆用樹脂組成物(d)を得た。

次に実施例1と全く同様にして印刷、硬化しその性能を測定した。

密着性：100/100

エンボス加工性：ヒビ割れ発生なし

隠ぺい性：良好

#### 比較例1

実施例1の樹脂組成物(a)にベンジルジメチルケタール<sup>5</sup>部、N,N-ジエチルアミノエタノール2部、表面平滑剤3部、調色顔料10部を配合、混合し、樹脂組成物(f)を得た。そして印刷、硬化しその性能を測定した。

密着性：100/100

エンボス加工性：ヒビ割れ発生

隠ぺい性：良好

#### 比較例2

実施例1の樹脂組成物(a)にビス(アクリロキシエトキシ)ビスフェノールA20部配合、混合し、樹脂組成物(g)を得た。得られた樹脂組成物(g)90

第1表

比較例	密着性 (JIS D0202)	エンボス加工性 (120℃加熱下、エンボス加工時のヒビ割れ発生有無判定)	隠ぺい性 (目視判定)
実施例1	100/100	なし	良好
"2	100/100	なし	"
"3	100/100	なし	"
"4	100/100	なし	"
比較例1	100/100	発生	良好
"2	70/100	発生	不良
"3	50/100	多発	"

東洋紡績株式会社  
特許出願人